

---

1 / 1 WPAT - ©The Thomson Corp.

**Accession Nbr :**

2003-513526 [48]

**Sec. Acc. CPI :**

C2003-137459

**Title :**

Aqueous formaldehyde solution used for production of plastics and fertilizers contains formaldehyde in form of monomeric formaldehyde, methylene glycol and polyoxymethylene glycols

**Derwent Classes :**

A25 A41 C04 E17

**Patent Assignee :**

(BADI) BASF AG  
(HASS/) HASSE H  
(SCHI/) SCHILLING K  
(SOHN/) SOHN M  
(STRO/) STROEFFER E

**Inventor(s) :**

HASSE H; SCHILLING K; SOHN M; STROFER E; STOEFER E; STROEFER E;  
STROEFFER E

**Nbr of Patents :**

12

**Nbr of Countries :**

102

**Patent Number :**

WO200340075 A2 20030515 DW2003-48 C07C-047/04 Ger 22p \*  
AP: 2002WO-EP12346 20021105  
DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE  
DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ  
LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO  
RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW  
DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU  
MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

DE10154187 A1 20030515 DW2003-48 C07C-047/04  
AP: 2001DE-1054187 20011105

DE10238248 A1 20040304 DW2004-17 C07C-047/04  
AP: 2002DE-1038248 20020821

EP1444189 A2 20040811 DW2004-52 C07C-047/04 Ger  
FD: Based on WO200340075  
AP: 2002EP-0787574 20021105; 2002WO-EP12346 20021105  
DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK  
NL PT RO SE SI SK TR

BR200213904 A 20040831 DW2004-60 C07C-047/04  
FD: Based on WO200340075  
AP: 2002BR-0013904 20021105; 2002WO-EP12346 20021105

THIS PAGE BLANK (USPTO)

 AU2002351846 A1 20030519 DW2004-64 C07C-047/04

FD: Based on WO200340075

AP: 2002AU-0351846 20021105

 US20050040359 A1 20050224 DW2005-15 C07C-047/058

AP: 2002WO-EP12346 20021105; 2004US-0494762 20041008

HU200402363 A2 20050228 DW2005-23 C07C-047/04

FD: Based on WO200340075

AP: 2002WO-EP12346 20021105; 2004HU-0002363 20021105

 JP2005508377 W 20050331 DW2005-23 C07C-045/86 47p

FD: Based on WO200340075

AP: 2002WO-EP12346 20021105; 2003JP-0542124 20021105

CN1625542 A 20050608 DW2005-62 C07C-047/04

AP: 2002CN-0824268 20021105

 AU2002351846 A8 20051013 DW2006-11 C07C-047/04

FD: Based on WO200340075

AP: 2002AU-0351846 20021105

KR2005043742 A 20050511 DW2006-43 C07C-047/04

FD: Based on WO200340075

AP: 2002WO-EP12346 20021105; 2004KR-0706754 20040504

**Priority Details :**

2002DE-1038248 20020821; 2001DE-1054187 20011105

**IPC s :**

C07C-045/86 C07C-047/04 C07C-047/058 C05F-011/00 C07B-061/00 C07C-031/02 C07C-031/20 C07C-045/75 C07C-045/79 C07C-045/82 C07C-209/78 C07C-211/50

**Abstract :**

WO200340075 A

NOVELTY - Aqueous formaldehyde solution (I) contains formaldehyde in the form of monomeric formaldehyde, methylene glycol and polyoxymethylene glycals in a total concentration of at least 65 wt.%. The average mol. wt. of the polyoxymethylene glycals with respect to the formaldehyde concentration is defined by a specific mathematical formula in the specification.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) production of (I) which comprises separating an aqueous formaldehyde solution containing 5-65 wt.% of a starting mixture of formaldehyde in the form of monomeric formaldehyde, methylene glycol and polyoxymethylene glycals and optionally other components as stabilizers into at least two fractions in which different compounds of the mixture are enriched in comparison to the starting mixture, where in at least one of the fractions water is removed so that the total concentration of formaldehyde is at least 65 wt.%, and

(2) production of monomeric, oligomeric or polymeric reaction products (II) by addition of (I) to monomeric formaldehyde, methylene glycol and/or polyoxymethylene glycals.

USE - (I) Is useful for the production of plastics, fertilizers and for the synthesis of organic compounds such as diaminophenylmethane (MDA), dyestuffs, phenol formaldehyde resin and modified polyoxymethylenes (claimed).

ADVANTAGE - (I) Is readily handled and is simple to prepare. (Dwg.0/2)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/040075 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 47/04, 47/058
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12346
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 2002 (05.11.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 54 187.2 5. November 2001 (05.11.2001) DE  
102 38 248.4 21. August 2002 (21.08.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STRÖFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). SOHN, Martin [DE/DE]; Neudorfstrasse 8a, 68229 Mannheim (DE). HASSE, Hans [DE/DE]; Pfaffenwaldring 9, 70550 Stuttgart (DE). SCHILLING, Klemens [DE/DE]; Pfaffenwaldring 9, 70550 Stuttgart (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HIGHLY CONCENTRATED FORMALDEHYDE SOLUTION, PRODUCTION AND REACTION THEREOF

(54) Bezeichnung: HOCHKONZENTRIERTE FORMALDEHYDLÖSUNG, DEREN HERSTELLUNG UND UMSETZUNG

$$\left( \frac{\bar{M}}{g/mol} \right) = 48 + 6,589 \cdot 10^{-1} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right) + 4,725 \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^2 - 3,434 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^3 \\ + 9,625 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^4 - 1,172 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^5 + 5,357 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^6 \quad (I)$$

A2

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous formaldehyde solution, containing formaldehyde in the form of monomeric formaldehyde, methylene glycol and polyoxymethylene glycols in a total concentration  $x \geq 65$  wt. %. Said solution is characterized in that the average molar mass  $\bar{M}$  of the polyoxymethylene glycols is equal or inferior to the values, which are obtained according to formula I, depending on the formaldehyde concentration, whereby  $M$  represents the average molar mass and  $x$  the total concentration of formaldehyde in the form of monomeric formaldehyde, methylene glycol and polyoxymethylene glycols in wt. % (formaldehyde total concentration).

WO 03/040075

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine wässrige Formaldehydlösung enthaltend Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration  $x$  von  $\geq 65$  Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Molmasse  $\bar{M}$  der Polyoxymethylenglykole in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration gleich oder kleiner den gemäß Formel I erhaltenen Werten ist: darin bedeuten: -  $M$  mittlere Molmasse; -  $x$  Gesamtkonzentration an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglycol und Polyoxymethylenglycolen in Gew.-% (Formaldehydgemerkonzentration).



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**5 Hochkonzentrierte Formaldehydlösung, deren Herstellung und Umsetzung**

---

Die Erfindung betrifft wässrige Formaldehydlösungen enthaltend Formaldehyd in Form eines Gemisches aus monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten mit den erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen. Formaldehyd ist eine wichtige Industriechemikalie und wird zur Herstellung zahlreicher Industrieprodukte und Verbrauchsartikel eingesetzt. In über 50 Industriezweigen wird derzeit Formaldehyd verwendet, im wesentlichen in Form von wässrigen Lösungen oder Formaldehyd enthaltenden Kunsthärzen. Kommerziell erhältliche, wässrige Formaldehydlösungen weisen Gesamtkonzentrationen von 20 bis 55 Gew.-% Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen auf. Somit wird in industriell angewendeten Synthesen, die unter Einsatz von wässrigen Formaldehydlösungen verlaufen, zusammen mit dem Formaldehyd eine große Menge Wasser eingetragen, die in der Synthese im allgemeinen nicht benötigt wird. Diese hohe Wasserlast bestimmt die Größe der Reaktoren, deren Peripherie sowie die Aufarbeitung der Produkte. Des Weiteren muss das überschüssige Wasser als Abwasser behandelt und entsorgt werden. Gegebenenfalls ist es erforderlich, das Wasser unter erheblichem Energieeinsatz thermisch abzutrennen. Somit ist es wünschenswert, die Wasserlast in Synthesen, die den Einsatz wässriger Formaldehydlösungen erfordern, zu verringern, indem möglichst hochkonzentrierte wässrige Formaldehydlösungen eingesetzt werden.

Die Herstellung und Verwendung solcher hochkonzentrierter wässriger Formaldehydlösungen ist jedoch problematisch, da bei höher konzentrierten Lösungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, Feststoffausfall auftritt. Wässrige Formaldehydlösungen mit mehr als 30 Gew.-% Formaldehyd werden bei einer Lagerung bei Raumtemperatur bereits trüb, da höhere Polyoxymethylenglykole ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ;  $n \geq 8$ ) gebildet werden, die ausfallen. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,

Edition, 2000 electronic release, Formaldehyde; chapter 2 (physical properties), 2.2 (aqueous solutions), Seite 2, dritter Absatz). Bei höheren Temperaturen nimmt zwar die Löslichkeit der in der wässrigen Formaldehydlösung enthaltenen Produkte zu, jedoch erfolgt die unerwünschte Bildung von Ameisensäure durch Cannizzaro-Reaktion. Daher enthalten beispielsweise durch Destillation bei höheren Temperaturen und Drücken erzeugte hochkonzentrierte Formaldehydlösungen hohe Ameisensäuregehalte und sind somit durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet.

Eine Verringerung der Wasserlast in Synthesen unter Einsatz von Formaldehyd kann zwar auch durch den Einsatz von Formaldehyd in fester Form als Paraformaldehyd oder Trioxan erreicht werden. Diese Produkte sind jedoch als Feststoffe verfahrenstechnisch wesentlich aufwendiger zu handhaben und in ihrer Herstellung erheblich teurer als wässrige Formaldehydlösungen.

GB 1,190,682 betrifft ein Verfahren zum Konzentrieren wässriger Formaldehydlösungen durch Destillation, wobei die Konzentration unter reduziertem Druck in mindestens einem Destillationsschritt durchgeführt wird, wobei wesentlich ist, dass die Destillationstemperatur in jedem Destillationsschritt unterhalb der Stabilitätstemperatur der konzentrierten Lösung liegt und die Destillation nur solange erfolgt, solange keine Trübung der Lösung auftritt. Im Anschluss an jeden Destillationsschritt wird die Lösung einer Alterungsphase ausgesetzt, die bei einer Temperatur oberhalb der Stabilitätstemperatur der konzentrierten Lösung liegt. Die Stabilitätstemperatur ist dabei die Temperatur, unterhalb der Polyoxyethylenglykole ausfallen. Mit diesem Verfahren können 75- bis 85 %ige wässrige Formaldehydlösungen hergestellt werden. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, da die hochkonzentrierten Lösungen gemäß der Beschreibung durch mehrstufige Konzentration und Alterung erhalten werden. Des Weiteren enthält GB 1,190,682 keine Information, wie lange die hochkonzentrierten Lösungen stabil sind und ob die Zeitdauer ausreicht, um Folgereaktionen mit den konzentrierten Lösungen durchzuführen. Ferner bezieht sich GB 1,190,682 ausschließlich auf Destillationsverfahren.

In dem Europäischen Patent EP-A 1 063 221 wird ein Verfahren zur Umsetzung einer Lösung, die ein Gemisch von mindestens zwei miteinander im chemischen Gleichgewicht stehenden chemischen Verbindungen enthält, mit einer Lösung wenigstens einer weiteren chemischen Verbindungen beschrieben, wobei die Lösung der im chemischen Gleichgewicht befindlichen Stoffe in zwei Fraktionen mit Nichtgleichgewichts-

zusammensetzung aufgetrennt und vor der vollständigen Wiedereinstellung des chemischen Gleichgewichts mit der anderen chemischen Verbindung umgesetzt wird. Genaue Angaben über die Kettenlänge der Polyoxyethylenglykole und ihren Anteil an der Gesamtzusammensetzung sowie deren Einfluß auf den Zeitraum, über den diese 5 Lösungen stabil sind, werden nicht gemacht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, hochkonzentrierte Formaldehydlösungen bereitzustellen, die leicht handhabbar und einfach in einem ein- oder mehrstufigen 10 Verfahren herstellbar sind, und die in Synthesen, die unter Einsatz wässriger Formaldehydlösungen erfolgen, eingesetzt werden können, so dass die Wasserlast in diesen Synthesen verringert wird.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von wässrigen Formaldehydlösungen enthaltend Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und 15 Polyoxyethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration  $x$  von  $\leq 65$  Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen hochkonzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen sind dann dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Molmasse  $\bar{M}$  der Polyoxyethylenglykole in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration gleich oder kleiner den gemäß Formel I 20 erhaltenen Werten ist:

$$\left( \frac{\bar{M}}{g/mol} \right) = 48 + 6,589 \cdot 10^{-1} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right) + 4,725 \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^2 - 3,434 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^3 \\ + 9,625 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^4 - 1,172 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^5 + 5,357 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^6$$

25

(I)

darin bedeuten:

- $\bar{M}$  mittlere Molmasse  
 x Gesamtkonzentration an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd,  
 30 Methylenglycol und Polyoxyethylenglykolen in Gew.-%  
 (Formaldehydgesamtkonzentration)  
<sup>1</sup> Die Formel I ist im Bereich einer Gesamtkonzentration x von 0 bis 95 Gew.-% gültig.

Die mittlere Molmasse  $\overline{M}$  der Reaktionsprodukte des Formaldehyds mit Wasser (Methylenglykol und Polyoxyethylenglykole) in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration ist gleich oder kleiner der in der folgenden Tabelle angegebenen Werte, die im Folgenden für ausgewählte Formaldehydkonzentrationen 5 angegeben sind:

x / Gew.-% <sup>1)</sup>	$\overline{M}$
65	109,9
75	132,4
85	181,2

1) Formaldehydgesamtkonzentration

Die Werte bei anderen Temperaturen und Formaldehydkonzentrationen ergeben sich durch 10 Anwendung von Formel I. Bevorzugt werden Mischungen, bei denen die Werte für die mittlere Molmasse  $\overline{M}$  der Reaktionsprodukte des Formaldehyds mit Wasser die Werte gemäß Formel I um mindestens 5% unterschreiten. Besonders bevorzugt sind Mischungen bei denen die Werte gemäß Formel I um mindestens 10% unterschritten werden, und ganz 15 besonders bevorzugt sind Mischungen bei denen die Werte um mindestens 20% unterschritten werden. Die erfindungsgemäßen Lösungen können gegebenenfalls noch andere Inhaltsstoffe wie Stabilisatoren enthalten.

Im Gegensatz dazu liegt in einer kommerziell erhältlichen Formaldehydlösung die mittlere 20 Molmasse  $\overline{M}$  der Polyoxyethylenglykole in Abhängigkeit von Temperatur und Formaldehydkonzentration bei den in der folgenden Tabelle angegebenen Werten, die im Folgenden für ausgewählte Konzentrationen angegeben sind:

Kommerziell erhältliche Formaldehydlösungen

x / Gew.-% <sup>1)</sup>	$\overline{M}$
37	76,8
50	88,8

25 1) Formaldehydgesamtkonzentration

$x_{\text{Formaldehyd}} / \text{Gew.-\%}^{1)}$	$x_{\text{Methanol}} / \text{Gew.-\%}^{2)}$	$\overline{M}$
37	1,5	77
49	2	83

- 1) Formaldehydgesamtkonzentration
- 2) Methanolgesamtkonzentration

5 Die kommerziell erhältlichen Lösungen gemäß der obigen Tabelle können gegebenenfalls noch andere Inhaltsstoffe wie Stabilisatoren in geringen Mengen enthalten.

Die mittlere Konzentration des Methylenglykols und der Polyoxymethyleglykole kann z.B. mit der <sup>1</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie mit in der Literatur beschrieben Methoden [Hahnenstein, I., Albert, M., Hasse, H., Kreiter, C.G., Maurer, G., NMR Spectroscopic and Densimetric Study of Reaction Kinetics of Formaldehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide, and Methanol, Ind. Eng. Chem. Res. (1995) 34, 440-450] ermittelt werden. Die Formaldehydgesamtkonzentration einer wässrigen Formaldehydlösung kann mit gängigen und in der Literatur beschriebenen Methoden wie z.B. der Sulfit-Titration [J. F. Walker, Formaldehyde, 2nd edition, Reinhold Publ. Comp., New York, 1953, S. 382 ff.] bestimmt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Formaldehydlösungen sind einfach, ohne großen Aufwand in kurzer Zeit herstellbar. Es ist keine Alterung der Lösungen während der Herstellung erforderlich, bzw. eine Alterung ist unerwünscht. Des weiteren ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Formaldehydlösungen sowohl ausgehend von Gleichgewichtslösungen als auch ausgehend von Nichtgleichgewichtslösungen möglich.

25 Durch den Einsatz dieser erfindungsgemäßen hochkonzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen kann

- a) der Anteil inerter Komponenten (Wasserlast) vermindert und somit die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) erhöht sowie die Investitionskosten durch die Verwendung kleinerer Vorrichtungen gesenkt werden,
  - 30 b) die Menge des anfallenden Abwassers reduziert werden und
  - c) eine Energieeinsparung bei der gegebenenfalls nötigen thermischen Abtrennung des Wassers erzielt werden.
- 35 So werden beispielsweise in der Produktion von 20,8 t/h Methandiphenyldiamin (MDA) zur Produktion von 26,2 t/h Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), entsprechend einer 200

kt/a-MDI-Anlage, 8,2 t/h 50 Gew.-%-ige wässrige Formaldehydlösung benötigt. Dies entspricht einer Wasserlast von 4,1 t/h. Durch den Einsatz einer 65 Gew.-%-igen wässrigen Formaldehydlösung kann diese Wasserlast fast halbiert werden auf 2,2 t/h.

- 5 Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die Bereitstellung von Formaldehydlösungen mit Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxytmethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration von  $\geq$  65 Gew.-% bei Temperaturen von im allgemeinen -5 bis 150 °C, bevorzugt von 10 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur bis 50°C möglich ist, ohne dass
- 10 Feststoffausfall (Feststofffreiheit) auftritt. Dabei ist unter Feststofffreiheit im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Feststoffgehalt in den erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen von im allgemeinen < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,1 Gew.-% zu verstehen.
- 15 Es wurde gefunden, dass der Feststoffausfall in hochkonzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen dadurch vermieden werden kann, dass nicht - wie im Stand der Technik bisher angenommen - die Menge der Polyoxytmethylenglykole verringert wird, sondern deren mittlere Kettenlänge (die mit der mittleren Molmasse korreliert). Auf diese Weise ist es möglich, hochkonzentrierte wässrige Formaldehydlösungen bereitzustellen,
- 20 die lange genug stabil sind (kein Feststoffausfall), um eine Umsetzung mit geeigneten Verbindungen - auch bei Temperaturen, bei denen in solchen hochkonzentrierten Formaldehydlösungen üblicherweise Feststoffausfall auftritt - durchzuführen.

Unter einer wässrigen Formaldehydlösung ist gemäß der vorliegenden Erfindung eine  
25 Formaldehydlösung zu verstehen, die mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-% Wasser enthält.

Diese erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen zeichnen sich bevorzugt  
dadurch aus, dass bei Temperaturen von im allgemeinen -5 bis 180°C, bevorzugt 10 bis  
30 100 °C, besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 50°C - also bei Temperaturen, bei denen üblicherweise die Reaktionen mit Formaldehyd durchgeführt werden - über einen Zeitraum von mindestens 1 Minute, bevorzugt mindestens 5 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 1 Stunde kein Feststoffausfall auftritt.

Somit sind die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen überall dort einsetzbar, wo Reaktionen mit geeigneten Verbindungen in dem genannten Zeitraum ablaufen.

- 5 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösungen ist, dass sie auch bei hohen Formaldehydgesamtkonzentrationen geringe Ameisensäurekonzentrationen aufweisen können. Der pH-Wert einer kommerziell erhältlichen 49 gew.-%igen Formaldehydlösung (mit 1,0 bis 2,0 Gew.-% Methanol als Stabilisator) ist üblicherweise 3,0 bis 3,5 bei 50°C. Erfindungsgemäße Lösungen mit deutlich höheren Formaldehydgehalten, z.B. 65 Gew.-%,  
10 können wesentlich höhere pH-Werte aufweisen (z.B. 4,0 bis 6,0) und damit weniger Ameisensäure enthalten.

Die Verwendung von Stabilisatoren zur Unterdrückung des Feststoffausfalls, die bei chemischen Reaktionen gegebenenfalls stören können, ist in den erfindungsgemäßen  
15 wässrigen Formaldehydlösungen nicht erforderlich. Es ist jedoch möglich, Stabilisatoren einzusetzen. Dabei können beliebige Stabilisatoren eingesetzt werden. Ist der Einsatz von Stabilisatoren erwünscht, so werden vorzugsweise Stabilisatoren ausgewählt aus Alkoholen, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol; sowie Harnstoff und Melamin eingesetzt.

20 Da Formaldehyd hoch reaktiv ist, ist dieser Zeitraum ausreichend, um die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen in Synthesen, bevorzugt in industriell anwendbaren Synthesen, einzusetzen.

25 Die vorliegende Erfindung ermöglicht somit die Bereitstellung von hochkonzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen, die Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxyethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration von ≥ 65 Gew.-%, bevorzugt von ≥ 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≥ 75 Gew.-% aufweisen.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen erfolgt durch Entzug von Wasser oder einer Wasser enthaltenden Mischung, bevorzugt durch schnellen Entzug im allgemeinen in 1 Sekunde bis 5 Stunden, bevorzugt 5 Sekunden bis 1 Stunde, besonders bevorzugt 10 Sekunden bis 30 Minuten. Die erhaltenen erfindungsgemäßen  
35 wässrigen Formaldehydlösungen können überraschenderweise und entgegen des allgemeinen Stands des Wissens über einen für eine chemische Umsetzung hinreichend

langen Zeitraum von im allgemeinen mindestens 1 Minute, bevorzugt mindestens 5 Minuten, besonders bevorzugt mindestens 1 Stunde aufrechterhalten werden, ohne das es zu einem Feststoffausfall kommt. Insbesondere ist keine Alterung bei erhöhten Temperaturen nötig. Die Erhöhung der Temperatur ist im allgemeinen sogar unerwünscht.

5

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen erfolgt durch folgendes Verfahren:

- Auf trennung einer wässrigen Formaldehydlösung enthaltend Wasser und 5 bis 65 Gew.-% eines Ausgangsgemisches von Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxy methylenglykolen sowie gegebenenfalls weitere Komponenten wie Stabilisatoren, in wenigstens zwei Fraktionen, in denen unterschiedliche Verbindungen des Gemisches im Vergleich zu dem Ausgangsgemisch im Gemisch angereichert sind, wobei in wenigstens einer der wenigstens zwei Fraktionen Wasser im Vergleich zum Ausgangsgemisch abgereichert ist, so dass der Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxy methylenglykolen in einer Gesamtkonzentration von  $\geq 65$  Gew.-%, bevorzugt  $\geq 70$  Gew.-%, besonders bevorzugt  $\geq 75$  Gew.-% vorliegt.
- 10 Die Komponenten der eingesetzten wässrigen Formaldehydlösungen können sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Gleichgewichts- oder im Nichtgleichgewichtszustand befinden.

Bei den wenigstens zwei Fraktionen handelt es sich bevorzugt um eine erste im allgemeinen leichtsiedende Fraktion, enthaltend monomeren Formaldehyd und Methylenglykol und eine zweite im allgemeinen höher siedende Fraktion, enthaltend Wasser, monomeren Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxy methylenglykole. Die erste Fraktion enthält des weiteren das aus der wässrigen Formaldehydlösung entfernte Wasser.

30

Die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen werden mit Hilfe geeigneter Trennverfahren gewonnen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Auf trennung durch ein Trennverfahren, das mindestens einen Schritt enthält, bei dem die wässrige Formaldehydlösung zumindest teilweise verdampft wird; es erfolgt eine

thermische Auftrennung. Dabei kann die thermische Auftrennung einstufig oder mehrstufig, im Gleich- oder im Gegenstrom erfolgen. Dies kann z.B. in einer Destillationseinrichtung geschehen.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Abtrennung von Wasser oder einer Wasser enthaltenden Mischung schnell. Dabei erfolgt die Abtrennung in einem Zeitraum von 1 Sekunde bis 5 Stunden, bevorzugt von 5 Sekunden bis 1 Stunde, besonders bevorzugt von 10 Sekunden bis 30 Minuten.
- 10 Besonders bevorzugt wird die zumindest teilweise Verdampfung in Form einer einstufigen Verdampfung durchgeführt. Als Verdampferbauarten sind beispielsweise Selbstumlauf-, Zwangsumlauf-, Kletterfilm-, Dünnschicht- und Fallfilmverdampfer sowie Rührkessel geeignet. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Filmverdampfer eingesetzt. Ein geeigneter Filmverdampfer ist z.B. in EP-A 1 063 221 offenbart. Dabei handelt es sich um einen Dünnschichtverdampfer. Des weiteren wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein Fallfilmverdampfer eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die zumindest teilweise Verdampfung in einem Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfer durchgeführt.

- 20 Geeignete Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfer sind im Chem. Ing. Tech. 68 (6), 1996, Seiten 706 bis 710 und in Chem. Ing. Tech. 42 (6), 1970, Seiten 349 bis 354 offenbart. Bei Einsatz eines Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfers wird die Ausgangslösung unter Druck zu einem Vorwärmer geführt, dort aufgeheizt und anschließend unter Dampfbildung entspannt. Im folgenden beheizten Wendelrohr wird die Lösung dann bis zum Endprodukt aufkonzentriert.

Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Filmverdampfer ausgewählt aus Dünnschichtverdampfer, Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfer und Fallfilmverdampfer eingesetzt.

- 30 Weiterhin ist es möglich, die zumindest teilweise Verdampfung in einer Kolonne, bevorzugt in einer Reaktionskolonne, durchzuführen. Beispielsweise kann eine kommerziell erhältliche Formaldehydlösung bei einer Temperatur von im allgemeinen -5 bis 150 °C, bevorzugt von 10 bis 100 °C, ganz besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 50°C in einer Reaktionskolonne entspannt werden, in dem man bevorzugt den Druck, unter dem die Lösung steht, stark vermindert, wodurch die höheren Homologen des

Formaldehyds in der Lösung verbleiben und monomeres Formaldehyd, Wasser und gegebenenfalls Methylenglykol verdampft. Dabei ist die Temperatur abhängig von dem Druck. Dieser beträgt im allgemeinen 1 mbar bis 40 bar, bevorzugt 10 mbar bis 11 bar, besonders bevorzugt 50 mbar bis 1 bar.

5

Es ist ebenfalls denkbar, das Wasser aus der Formaldehydlösung durch chemische Reaktion einer gegenüber monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxyethylenglykol inerten oder wenig reaktiven Verbindung mit Wasser zu entfernen, z.B. durch eine Reaktion, bei der Wasser verbraucht wird. Beispielsweise ist ein Verfahren 10 gemäß einer Reaktivdestillation denkbar.

10

Neben den oben genannten destillativen Trennverfahren können auch adsorptive Verfahren zur zumindest teilweisen Entfernung des Wassers eingesetzt werden, das heißt, die Auf trennung erfolgt in diesem Verfahren durch Adsorption. Insbesondere eine Trocknung 15 durch Molekularsieb, bevorzugt mit Porenweiten des Molekularsiebs von 3 bis 10 Angström ist geeignet. Extraktionsverfahren sind weniger geeignet. Untersuchte Kristallisationsverfahren erwiesen sich als ungeeignet.

15

In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das schnelle 20 Abdampfen der Leichtsieder in einem Filmverdampfer.

In Figur 1 ist schematisch der Ablauf eines erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. In Figur 1 bedeuten:

- 25 1 Filmverdampfer
  - 2 2 Hauptreaktorsystem
  - 3 3 Trenneinrichtung
  - 4 4 Rohlösung
  - 5 5 erwünschte Fraktion (erfindungsgemäße wässrige Formaldehydlösung)
  - 6 6 Restfraktion (Leichtsiederfraktion)
  - 30 7 7 zurückgeführte Lösung
  - 8 8 Ausschleusestrom
  - 9 9 Edukte
  - 10 10 Produkte
- 35 Dabei sind die Apparate/Ströme 3, 7, 8 nur optional.

Über eine Zuleitung wird eine Formaldehyd enthaltene wässrige Rohlösung 4, z.B. handelsübliche 20 bis 55 Gew.-%-ige wässrige Formaldehydlösung, zugeführt. Diese Lösung enthält mehrere, miteinander im allgemeinen aber nicht notwendigerweise im chemischen Gleichgewicht stehende Komponenten: Wasser, monomeres Formaldehyd (HCHO); Methylenglykol ( $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ), welches aus Formaldehyd durch Reaktion mit Wasser entsteht, sowie Polyoxymethylenglykole ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ; mit  $n = 2$  bis 30), welche durch Kondensation des Methylenglykols entstehen.

Diese Rohlösung 4 wird einem Filmverdampfer 1 zugeführt. In diesem wird sie, bevorzugt durch schnellen Wasserentzug, in eine erwünschte Fraktion 5 (erfindungsgemäße wässrige Formaldehydlösung) und eine Restfraktion 6 (Leichtsiederfraktion, enthaltend monomeren Formaldehyd, gegebenenfalls Methylenglykol und Wasser) aufgetrennt. Diese erwünschte Fraktion (erfindungsgemäße wässrige Formaldehydlösung) wird anschließend im allgemeinen einem Hauptreaktorsystem 2 zugeführt, wo sie mit weiteren Edukten 9 zu Produkten 10 umgesetzt wird.

Die Restfraktion 6 kann in vielen Fällen an anderer Stelle in Gesamtprozessen weiter verwendet werden. In diesem Fall entfallen die Apparate/Ströme 3, 7, 8. Insbesondere eignet sich die Restfraktion 6 sich zur Einspeisung in den Absorber bei üblichen Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol und ersetzt dort vorteilhaft Waschwasser. Soll die Restfraktion 6 nicht wie oben beschrieben anderweitig verwendet werden, so bietet sich das in der Figur 1 gezeigte Verfahren an. In diesem wird die Fraktion 6 einer Trenneinrichtung 3 zugeführt, in der mit geeigneten Mitteln (z.B. durch Destillation oder Extraktion) Wasser entzogen wird (Wasserausschleusung 8). Die so entstandene Lösung 7 wird danach der zugeführten Rohlösung 4 beigemischt und erneut in den Filmverdampfer 1 eingeleitet. Während bei der Trennung 1 niedrige Verweilzeiten vorteilhaft sind, sind die Verweilzeiten bei der Trennung 3 unkritisch. Im allgemeinen werden Verweilzeiten, wie sie bei technischen Destillationen auftreten (im Bereich von einigen Minuten bis einigen Stunden), geeignet sein. Bevorzugt werden sogar hohe Verweilzeiten. Es ist insbesondere möglich, aber keineswegs notwendig, zwischen die Apparate 1 und 3 bzw. 3 und 1 (Ströme 6 bzw. 7) Verweilzeitbehälter zwischenzuschalten.

Geeignete Betriebsbedingungen für eine thermische Auftrennung in Apparat 1 sind eine Temperatur zwischen im allgemeinen 5°C und 150°C, bevorzugt zwischen 10°C und 100°C, im allgemeinen bei einem Absolutdruck zwischen 0,1 mbar und 40 bar. Bei Einsatz eines Filmverdampfers sind Temperaturen zwischen 20°C und 100°C bei Normaldruck

besonders bevorzugt. Neben dem in EP-A 1 063 221 offenbarten Dünnfilmverdampfer ist es auch möglich, einen Filmverdampfer ohne mechanische Beeinflussung des Flüssigkeitsfilms auf der Verdampfungsfläche einzusetzen. Die Wärmeübertragungsfläche solcher Fallfilm- oder Fallstromverdampfer kann dabei als Rohre oder Platten ausgebildet sein. Verschiedene Betriebsweisen eines Filmverdampfers sind in EP-A 1 063 221 sowie in Chem. Ing. Tech. 42 (6), 1970, Seiten 349 bis 354 und Chem. Ing. Tech. 68 (6), 1996, Seiten 706 bis 710 aufgeführt.

- 5 10 Bei einer Auftrennung in einer Destillationseinrichtung durch ein- oder mehrstufige Verdampfung, z.B. durch Flash sind Temperaturen von im allgemeinen 50 bis 180 °C, bevorzugt > 100 bis 180 °C geeignet, im allgemeinen bei einem Druck von 0,2 bar bis 10 bar, da so eine bevorzugte schnelle Abtrennung des Wassers erreicht wird.
- 15 20 Die Entfernung des Wassers durch adsorptive Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 70 °C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, bevorzugt bei Normaldruck bis 8 bar, besonders bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt.
- 25 Für die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen sind eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen in jedem Verfahren eingesetzt werden, in dem eine wässrige Formaldehydlösung benötigt wird. Dabei sind keine wesentlichen Verfahrensänderungen erforderlich, sondern es kann ein einfacher Austausch der bisher eingesetzten Formaldehydlösungen erfolgen, um den Vorteil der verminderten Wasserlast zu nutzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von monomeren, oligomeren und polymeren Umsetzungsprodukten mit monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und/oder Polyoxymethylenglykolen mit Verbindungen (auch Formaldehyd selbst) die mit monomeren Formaldehyd, Methylenglykol und/oder Polyoxymethylenglykolen reaktiv sind, wobei eine erfindungsgemäße wässrige Formaldehydlösung eingesetzt wird.

- 30 35 Bevorzugte Verbindungen, die mit monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und/oder Polyoxymethylenglykolen reaktiv sind, sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, wobei Schiff'sche Basen entstehen bzw. eine Mannich-Reaktion durchgeführt wird. Beispielsweise reagieren Amine mit den erfundungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen und Wasserstoff zu Methylaminen. Mit Ammoniak können Hexamethylentetramine hergestellt werden und mit Amoniumchlorid erfolgt die Bildung von Monomethylamin, Dimethylamin oder Trimethylamin und Ameisensäure, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Durch Umsetzung der erfundungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen mit Ammoniak und Ketonen können Imidazole hergestellt werden. Durch Umsetzung mit Harnstoff werden Mono-, Di- und Trimethylohlarnstoffe erhalten, mit Melamin erfolgt die Bildung von Methyolmelaminen, wobei durch Polykondensation von Melamin mit den erfundungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen Melaminharze gebildet werden.
- Diolen, wobei durch die Umsetzung mit den erfundungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen cyclische Ether gebildet werden, beispielsweise entsteht aus Glykol und den erfundungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen Dioxolan; sowie Alkoholen, Thiolen, Carbonsäuren,
- Aldehyden (einschließlich Formaldehyd selbst), wobei durch Aldorisierungsreaktion mehrwertige Alkohole wie Zucker, Pentaerythrit, Trimethylopropan und Neopentylglykol gebildet werden.
- Malonaten oder Ketonen (sowie primären Aldehyden), die eine CH<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe tragen, wobei Doppelbindungen gebildet werden.
- Hydroxylaminen, Hydrazinen oder Semicarbaziden, wobei Formaldehydoxime, die entsprechenden Hydrazone oder Semicarbazone gebildet werden.
- Acetylen, wobei in einer Reppe-Addition 2-Butin-1,4-diol gewonnen wird, das zu Butandiol weiter hydriert werden kann.
- Aromatischen Verbindungen wie Benzol, Anilin oder Toluidin, wobei die entsprechenden Diphenylmethanderivate, z.B. Diaminodiphenylmethan (MDA), gebildet werden.

- Olefine, wobei in einer säurekatalysierten Prins-Reaktion  $\alpha$ -Hydroxymethylverbindungen hergestellt werden, wobei die aromatischen Verbindungen und Olefine jeweils neben den genannten funktionellen Gruppen oder an deren Stelle andere oder keine funktionellen Gruppen tragen können.

5

Weitere wichtige Reaktionen sind die Trimerisierung von Formaldehyd, wobei Trioxan gebildet wird. Dabei wird die erfindungsgemäße wässrige Formaldehydlösung in einem Reaktor in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt. Eine Trioxan-Formaldehyd-Wasser-Mischung wird abgetrennt, aufkonzentriert und daraus Trioxan mit einem inerten Lösungsmittel extrahiert. Die Wasser-Formaldehyd-Fraktion wird zum Prozeßbeginn zurückgeführt. Dabei ist der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen aufgrund der hohen Konzentration und des niedrigen Wassergehaltes besonders vorteilhaft, da zum Verdampfen von Wasser in diesem Verfahren viel Energie benötigt wird.

10

Die Polymerisation von Formaldehyd oder cyclischen Acetalen wie 1,3,5,-Trioxan führt zu Polyoxymethylenen (POM). Eine Copolymerisation von Trioxan mit cyclischen Ethern, z.B. Ethylenoxid führt zur Bildung von modifizierten POMs. Solche POMs können durch Gasphasen-, Fällungs-, Lösungs- oder Massen-Polymerisation aus den erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen hergestellt werden.

Durch Kondensation der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen mit Harnstoff, Melamin (wie bereits erwähnt), Urethanen, Cyanamid, aromatischen Sulfonamiden, Aminen und Phenol können eine Vielzahl von Kunststoffen (Kunstharzen) hergestellt werden.

Des weiteren kann aus den erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen und CO Glykolsäure hergestellt werden. Durch Umsetzung von Hydrocyanolsäure mit den wässrigen Formaldehydlösungen gemäß der vorliegenden Erfindung können Glykolnitrile hergestellt werden.

Diese Listung ist nicht vollständig. Lehrbücher der organischen Chemie und der technischen Chemie (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Edition, 2000 electronic release, Stichwort: Formaldehyde; Kap. 3 (Chemical Properties) oder J. Frederic Walker "Formaldehyde" /American Chemical Society monographs series 1964 enthalten weitere Beispielreaktionen. Durch diese Listung soll aber beispielhaft die

industrielle Bedeutung des Formaldehyds als Synthesebaustein im gesamten Bereich der organischen Chemie verdeutlicht werden. Dies betrifft sowohl kleintonnagige Zwischenprodukte im Pharma- oder Pflanzenschutzbereich, z.B. Oxime, als auch großtonnagige Produkte wie Diphenylmethanderivate.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen zur Herstellung von Kunststoffen (z.B. Kunstharzen, Aminoplasten); Herstellung von Düngemitteln; zur Synthese zahlreicher organischer Verbindungen (z.B. Hexamethylentetramin, mehrwertige Alkohole 10 wie Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Diphenylmethanderivate, Oxime, cyclische Ether, Trioxan und Butindiol,  $\alpha$ -Hydroxy-Methylverbindungen, Glykolnitrile); Herstellung von Farbstoffen (z.B. Fuchsin); in Holzharz-Leimen als Phenol-Formaldehydharz und zur Herstellung von Polyoxymethylen und modifizierten Polyoxymethylenen.

15 In allen genannten Herstellungsverfahren ist der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen möglich. Dabei wird die Wasserlast im Vergleich zum Einsatz der bisher benutzten wässrigen Formaldehydlösungen deutlich vermindert, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht wird und die Investitionskosten durch die Verwendung kleiner Apparate gesenkt werden. Die Menge des anfallenden Abwassers wird reduziert und bei 20 der thermischen Abtrennung von Wasser werden Energieeinsparungen erzielt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

## 25 Beispiele

Herstellung von hochkonzentrierten Formaldehydlösungen in einem Dünnschicht-verdampfer:

30 Über eine Zuleitung wurde eine 30 gew.-%-ige Formaldehyd-Rohlösung bei einer Temperatur von 20 °C zugeführt.

Figur 2 zeigt einen Laboraufbau eines Filmverdampfers zur Herstellung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen.

35 Darin bedeuten:

- 11 Flußregelung und -anzeige  
 12 Wägung mit Anzeige und Aufzeichnung  
 13 Waage 1  
 14 Behälter 1  
 5 15 Pumpe 1  
 16 Filmverdampfer  
 17 Temperaturmessstelle mit Anzeige, Aufzeichnung und Regelung  
 18 Druckmessung mit Anzeige, Aufzeichnung und Regelung  
 10 19 Temperaturmessstelle mit Anzeige und Aufzeichnung  
 20 Behälter 2  
 21 Füllstandsmessung mit Anzeige und Regelung  
 22 Pumpe 2  
 23 Analyse mit Anzeige und Aufzeichnung  
 15 24 Wärmeaustauscher 1  
 25 Waage 2  
 26 Behälter 3  
 27 Wägung mit Anzeige und Aufzeichnung  
 28 Wärmeaustascher 2  
 20 29 Behälter 4  
 30 Füllstandsmessung mit Anzeige und Regelung  
 31 Pumpe 3  
 32 Waage 3  
 33 Behälter 5  
 25 34 Wägung mit Anzeige und Aufzeichnung  
 35 Wärmeaustascher 3  
 36 Vakuumpumpe 1

**Beispiel 1**

30

Herstellung einer 77 gew.-%-igen Formaldehydlösung

Laufende Nummer:		1	2	3
Bezeichnung		Zulauf	Sumpf	Kondensat
Gesamtmenge	g/h	789,6	252,6	537,0
Menge Wasser	g/h	552,7	58,1	494,6

<b>Menge CH<sub>2</sub>O</b>	g/h	236,9	194,5	42,4
<b>Konzentration CH<sub>2</sub>O</b>	g/g	0,30	0,77	0,079
<b>Parameter:</b>				
<b>Druck</b>	mbar	70		
<b>Drehzahl</b>	1/min	400		
<b>Temperatur</b>	°C	47,9		
<b>Temperatur Heizmantel</b>	°C	90,0		
<b>Temperatur Kondensator</b>	°C	2,0		

**Beispiel 2**

Herstellung einer 69 Gew.-% igen Formaldehydlösung

5

<b>Laufende Nummer:</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Bezeichnung</b>		Zulauf	Sumpf	Kondensat
<b>Gesamtmenge</b>	g/h	1027,2	245,3	781,9
<b>Menge Wasser</b>	g/h	816,6	76,0	740,5
<b>Menge CH<sub>2</sub>O</b>	g/h	210,6	169,3	41,4
<b>Konzentration CH<sub>2</sub>O</b>	g/g	0,205	0,690	0,053
<b>Parameter:</b>				
<b>Druck</b>	mbar	80		
<b>Drehzahl</b>	1/min	400		
<b>Temperatur</b>	°C	64,5		
<b>Temperatur Heizmantel</b>	°C	95		
<b>Temperatur Kondensator</b>	°C	3		

### Patentansprüche

5

1. Wässrige Formaldehydlösung enthaltend Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxytmethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration x von  $\geq 65$  Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Molmasse  $\bar{M}$  der Polyoxytmethylenglykole in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration gleich oder kleiner den gemäß Formel I erhaltenen Werten ist:

$$\left( \frac{\bar{M}}{g/mol} \right) = 48 + 6,589 \cdot 10^{-1} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right) + 4,725 \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^2 - 3,434 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^3 \\ + 9,625 \cdot 10^{-5} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^4 - 1,172 \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^5 + 5,357 \cdot 10^{-9} \cdot \left( \frac{x}{Gew.-\%} \right)^6$$

15

(I)

darin bedeuten:

$\bar{M}$  mittlere Molmasse

20 x Gesamtkonzentration an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglycol und Polyoxytmethylenglykolen in Gew.-% (Formaldehydgesamtkonzentration).

- 25 2. Wässrige Formaldehydlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass kein Feststoffausfall in einem Zeitraum von mindestens 5 Sekunden, bevorzugt mindestens 1 Minute, besonders bevorzugt mindestens 5 Minuten, ganz besonders bevorzugt mindestens 1 Stunde auftritt.
- 30 3. Wässrige Formaldehydlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung Stabilisatoren ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Harnstoff und Melamin enthält.
4. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Formaldehydlösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 durch Auf trennung einer wässrigen Formaldehydlösung

enthaltend 5 bis 65 Gew.-% eines Ausgangsgemisches an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen sowie gegebenenfalls weitere Komponenten wie Stabilisatoren, in wenigstens zwei Fraktionen, in denen unterschiedliche Verbindungen des Gemisches im Vergleich zu dem Ausgangsgemisch im Gemisch angereichert sind, wobei in wenigstens einer der wenigstens zwei Fraktionen Wasser im Vergleich zum Ausgangsgemisch abgereichert ist, so dass der Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen in dieser Fraktion in einer Gesamtkonzentration  $\geq$  65 Gew.-% vorliegt.

- 5
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Auf trennung in einem Zeitraum von 1 Sekunde bis 5 Stunden erfolgt.
  - 15 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auf trennung durch ein Trennverfahren erfolgt, das mindestens einen Schritt enthält, bei dem die wässrige Formaldehydlösung zumindest teilweise verdampft wird.
  - 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest teilweise Verdampfung in einem Filmverdampfer, bevorzugt einem Filmverdampfer ausgewählt aus Dünnschichtverdampfer, Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfer und Fallfilmverdampfer, erfolgt.
  - 25 8. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Auf trennung durch Adsorption erfolgt.
  9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest teilweise Verdampfung in einer Reaktionskolonne erfolgt.
  - 30 10. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung von Wasser durch chemische Reaktion einer gegenüber monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen inerten oder wenig reaktiven Verbindung mit Wasser erfolgt.
  - 35 11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Auf trennung bei Temperaturen von 10 bis 150°C geschieht.

12. Verfahren zur Herstellung von monomeren, oligomeren oder polymeren Umsetzungsprodukten mit monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und/oder Polyoxymethylenglykolen mit Verbindungen (auch Formaldehyd selbst), die mit monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und/oder Polyoxymethylenglykolen reaktiv sind, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Formaldehydlösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 eingesetzt wird.
- 5
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen, die mit monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und/oder Polyoxymethylen-glykolen reaktiv sind, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen; Alkoholen, Thiolen, Carbonsäuren, Diolen, Aldehyden (einschließlich Formaldehyd selbst); Malonaten; Ketonen; Hydroxylaminen, Hydrazinen, Semicarbaziden; Acetylen und aromatischen Verbindungen und Olefinen, die jeweils neben den genannten funktionellen Gruppen oder an deren Stelle andere oder keine funktionellen Gruppen tragen können.
- 10
14. Verwendung von wässrigen Formaldehydlösungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Kunststoffen; zur Herstellung von Düngemitteln; zur Synthese zahlreicher organischer Verbindungen wie Diaminodiphenylmethan (MDA); zur Herstellung von Farbstoffen; in Holzharz-Leimen als Phenol-Formaldehydharz und zur Herstellung von Polyoxymethylen und modifizierten Polyoxymethylenen.
- 15
- 20
- 25

1/2

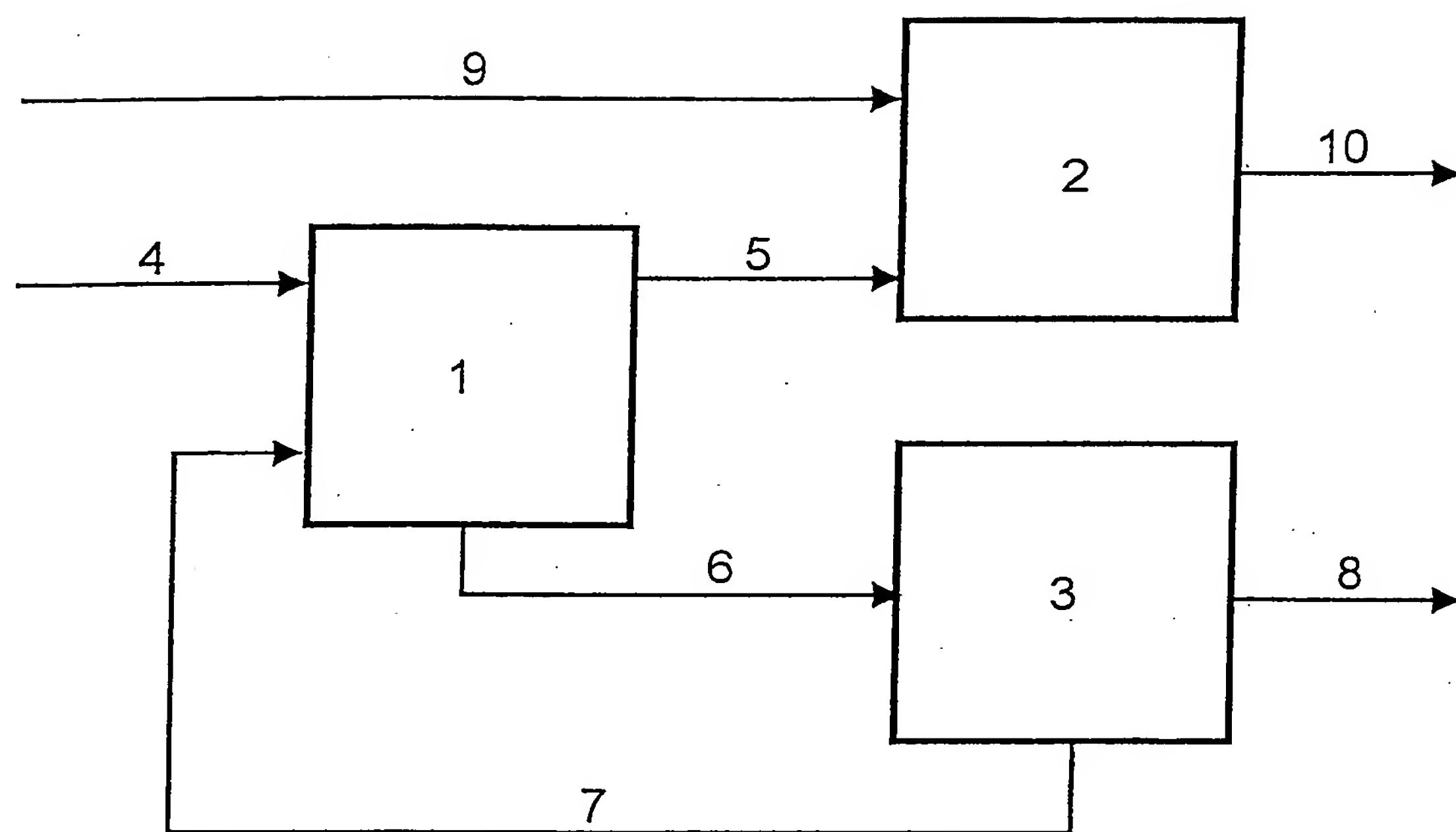


Fig. 1

2/2

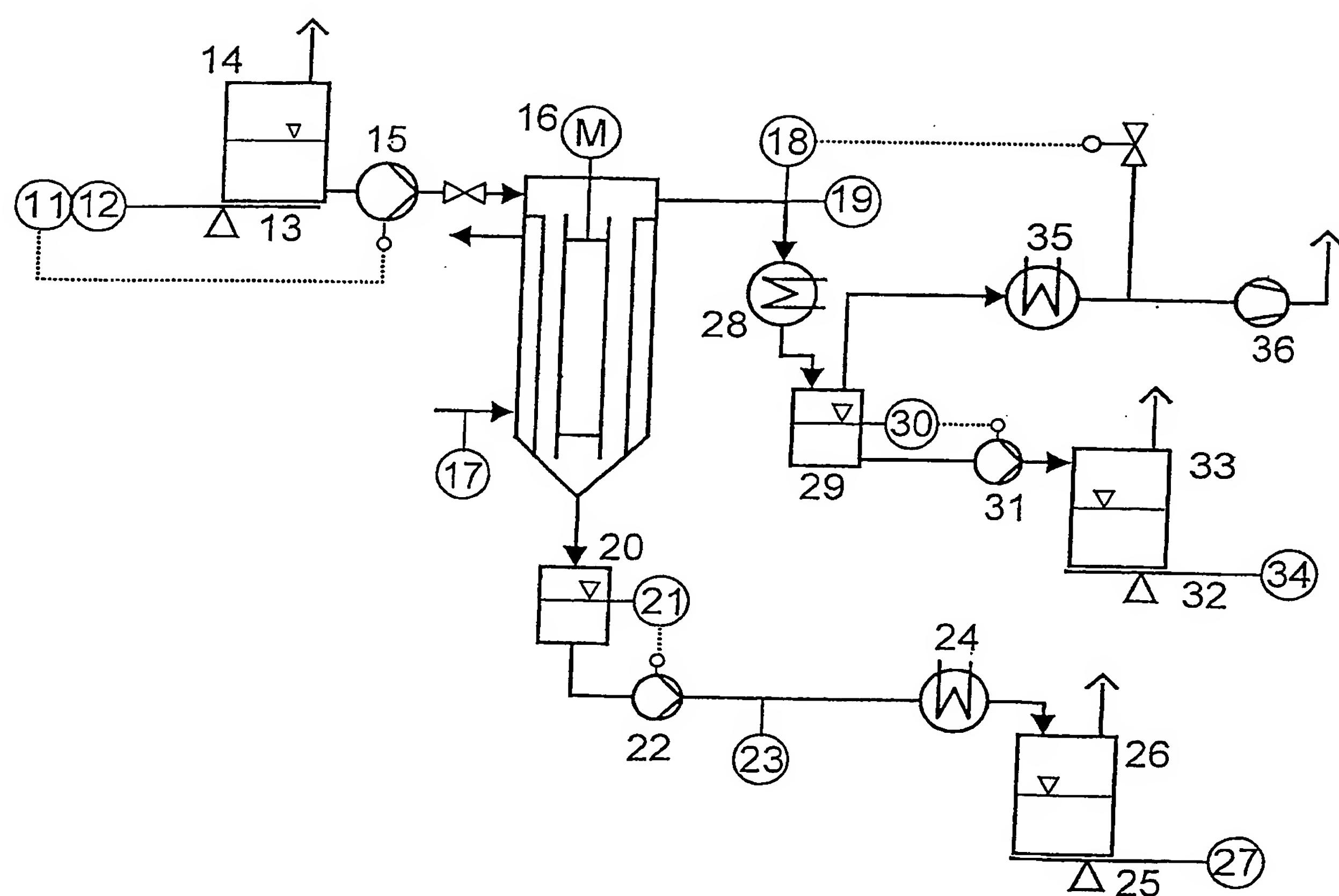


Fig. 2